



ゴムを対象としたナノ粘弾性マッピング手法の開発

著者	五十嵐 貴亮
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	2797
URL	http://hdl.handle.net/10097/56714

論文内容要旨

(NO. 1)

氏 名	五十嵐 貴亮	提出年	平成 25 年
学位論文の 題 目	ゴムを対象としたナノ粘弾性マッピング手法の開発		

論文目次

- 第 1 章 序論
- 第 2 章 理論
- 第 3 章 実験
- 第 4 章 結果と考察
- 第 5 章 結論と今後の展望

【第一章 序論】タイヤ業界では、交通部門のエネルギー効率化を達成するための筆頭技術として、特に低燃費タイヤ開発が求められている。その技術は材料開発領域に属するナノスケール階層から車両挙動領域に属する数メートルオーダーまでの広範囲に及ぶ各要素技術の擦り合わせで成り立っている。ゴム材料は、フィラーと呼ばれるナノスケールの粒子の構造体と 2 重結合をするジエン系ポリマー、ポリマーの網目を形成し弾性を付加させるために硫黄等の架橋剤を混練して作製され、これらはナノスケールで不均一な構造を形成する。各要素技術の中から最適な答えを迅速に導き出すためには、特に材料開発領域では、ナノスケール観察技術が必要であると考えている。近年、これらの不均一構造をポリマー変性技術、ポリマーブレンド構造制御、フィラー表面処理技術、架橋網目制御技術等をもって高度に制御しようという試みがなされている。これらの技術は、構造を制御するとともに、構造の各部分のナノスケールの物性も変化させる技術である。このような不均一構造から発現するマクロな力学物性を予測するには、構造の可視化のみでなく、ナノメートルスケールの構造の各部分に特化した物性測定がなされなければならない。原子間力顕微鏡 (AFM) は、微小な力検出を可能にするカンチレバーの先端に取り付けられた AFM 探針が試料の表面に直接接触するという他の顕微鏡にはないユニークな原理により、表面形状、物性を測定可能である。静的力学物性をマッピングできる技術として AFM をベースにナノ力学物性マッピング手法が研究されてきた。しかし、ゴム材料を研究対象とする場合、静的測定だけでなく、ナノスケール粘弾性測定技術を確立することが重要になってくる。これまでに、AFM を用いた粘弾性測定手法は、水平力顕微鏡、フォースモジュレーション顕微鏡、コンタクト共振顕微鏡など、いくつかの手法があった。しかし、これらの手法には得られる物性値の解釈が困難、測定可能周波数帯域が不十分といった課題があり、十分な解析ができなかった。そこで、本研究では、以上のような課題を克服すべく、ナノ粘弾性マッピング手法の確立に向け、測定装置の開発と解析法の確立を目指した。さらに、その手法をゴムサンプルへ適用した。

【第二章 理論】AFM で得られる情報はカンチレバーの反り量とピエゾスキャナの移動量の信号であり、これを物質関数に変換するためには、いくつかの信号解析が必要である。まず、探針とサンプルの

(NO. 2)

接触点を定義し、カンチレバーの反り量とカンチレバーのバネ定数からサンプルにかけた力、ピエゾスキャナの移動量とカンチレバーの反り量からサンプルの変形量を得る。ここで得られる力と変形量の関係は、探針とサンプルの接触状態に依存する関数であるので、これを考慮し、物質関数に変換しなくてはならない。そこで、本研究では、弾性体の接触理論である Hertz モデルと JKR モデルに着目した。JKR モデルは凝着の効果を考慮したモデルであり、凝着の強いゴムサンプルに対しては、Hertz モデルより、実験で得られた力変形量の関係を良く表す。

【第三章 実験】本研究では、広周波数帯域での振動測定を実現するために、ピエゾスキャナとは別に、加振用のピエゾアクチュエータを導入した。ピエゾスキャナは従来の AFM コントローラにより制御し、加振用ピエゾアクチュエータは自作のプログラムにより制御した。得られた振動信号とピエゾ

スキヤナの z 方向の信号を基に、第二章で述べた理論を適用することで、動的な弾性率を算出した。

本手法の妥当性を検証するために、数種類の SBR 架橋ゴムサンプル、IR 架橋ゴムサンプル、SBR/IR ブレンド架橋ゴムサンプルに本手法を適用し、バルクの粘弾性測定結果との比較を行った。ただし、バルクの粘弾性測定では、測定可能周波数帯域が $0.05\text{ Hz} \sim 50\text{ Hz}$ と狭い。数点の温度について、 $0.05\text{ Hz} \sim 50\text{ Hz}$ の粘弾性を測定し、単純なポリマーサンプルに対し適用可能である温度時間換算則により温度を周波数に変換した。

【第四章 結果と考察】まず、本研究で開発した手法の振動特性を検討し、 1 Hz から 20 kHz の広周波数帯域で安定した振動特性が得られることが分かった。

次に SBR と IR 単体サンプルについて本手法を適用した結果について述べる。SBR では 300 Hz に $\tan \delta$ のグラフに特徴的なピークが観察されたのに対し、IR では測定周波数中にはピークをもたなかった。この結果とバルクの粘弾性測定結果を比較する。SBR と IR 単体サンプルについて、本手法とバルク粘弾性の結果は良い一致を示した。SBR で観察されたピークはポリマーのガラス転移によるものと考えられる。このことにより、本手法は妥当にゴムの粘弾性を測定できていると考えられる。

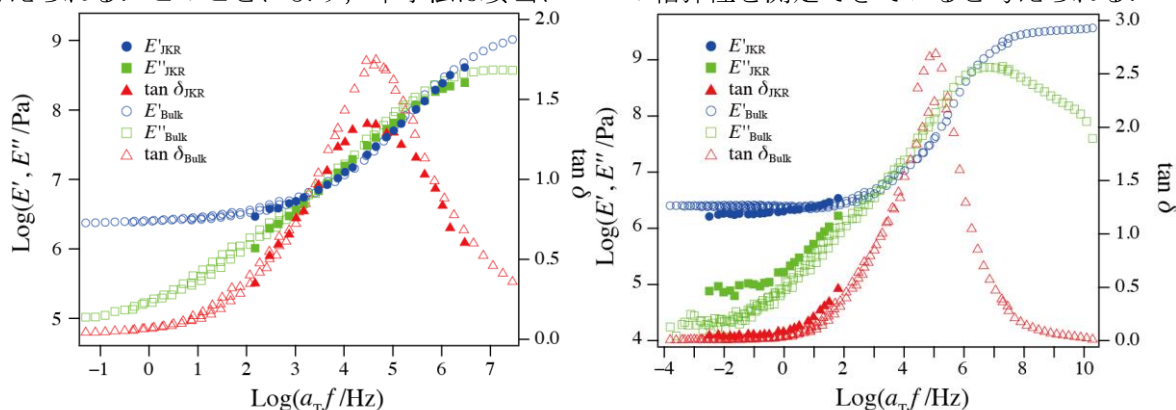


図 1 ナノ粘弾性測定、DMA 測定により得られたマスターカーブ。(a)と(b)はそれぞれ、SBR, IR 単一ポリマーについて。

次に、SBR/IR ブレンドサンプルへ本手法を適用した結果について述べる。 $10\text{ Hz} \sim 20\text{ kHz}$ の周波数帯域で $2\text{ }\mu\text{m}$ 四方の xy 平面でマッピングを行った。SBR/IR ブレンドは非相溶であり、配合比から SBR 海、IR 島の海島構造を形成し、それぞれの相は単体と同じ粘弾性を示すと考えられる。本手法のマッピ

(NO. 3)

ング結果により、海島構造が観察された。最小のドメインの大きさから本手法は 90 nm 以下の空間分解能を有することが分かった。海島それぞれの相と単体ポリマーの本手法により得られた粘弾性は良く一致し、マッピングでも妥当に測定できていると考えられる。

【第五章 結論と今後の展望】本研究により、 $1\text{ Hz} \sim 20\text{ kHz}$ という広周波数での粘弾性を測定できた。一方、一般的なバルクの粘弾性測定システムでは、高周波数側は 100 Hz 程度までしか測定できない。実際の使用環境に近い条件で材料特性を測定できることは、この手法の利点であるといえる。特に近年では、ポリマー変性技術、混練技術の発展により、ゴム構造が複雑化している。ゴム構造がナノスケールで小さくなると、別々のポリマーが単に別々に存在するのとは異なる不均一構造をもっている可能性がある。このような複雑なゴム構造では、単純な物性の足し合わせでは全体の物性を予測することは困難であり、本研究の手法はこれに対し、重要な知見が与えられると考えている。

論文審査の結果の要旨

本博士論文は、ゴムを対象として、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いたナノスケールの粘弾性を測定する手法についての一連の研究をまとめたものである。

タイヤ用ゴムは、フィラーと呼ばれるナノスケールの粒子の構造体、ジエン系ポリマー、硫黄等の架橋剤を混練して作製される。これらの原材料を混練することで、ゴム材料は、ナノスケールで不均一な構造を形成する。このようなナノスケールの構造から発現するマクロな力学物性を予測するには、

構造の可視化のみでなく、ナノスケールの構造の各部分に特化した物性測定がなされなければならない。原子間力顕微鏡（AFM）は、ナノメートルサイズの AFM 探針（カンチレバー）が試料の表面に直接触れるという他の顕微鏡にはないユニークな原理により、表面形状、物理特性を測定可能である。タイヤの使用環境を考えると、物理特性として粘弾性を測定できることが重要であるが、これまでの AFM の手法は、測定精度、測定可能周波数帯域に課題があった。そこで、ゴムを対象としたナノ粘弾性マッピング手法の確立に向け、測定装置を開発し、解析法を確立した。この手法が本研究の新しい点である。

本研究の課題の一つに測定可能周波数帯域を拡張するという課題があった。本研究では、サンプルとピエゾスキャナの間に加振用のピエゾアクチュエータを導入し、システムを構築することで課題の解決を図った。その結果、従来 2 ケタ程度の周波数帯域であったものが、1~20kHz の 4 ケタ以上の周波数帯域での測定が可能になった。さらに、ナノメートルスケールの周波数特性マッピングも可能になった。また、もう一つの課題として、測定データから材料物性を算出する際に、カンチレバーがサンプルと接触する面積を推定する解析方法が必要だった。本研究では、ゴムの凝着の効果を考慮に入れ、適切なモデルを解析法に適用することで、本手法により得られた材料物性はマクロ物性との良い一致を示した。本研究の成果によって、より正確な物性予測が可能になることが期待される。また、ナノ領域や表面での材料特性の特異性についても重要な知見を与えることができるようになることが期待される。

本研究の成果は、科学論文誌 *Macromolecules* に掲載済みである。

以上により自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。したがって、五十嵐貴亮提出の博士論文は、博士（理学）の学位論文として合格と認める。